

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 10 May 2001 (10.05.01)	
International application No. PCT/EP00/07850	Applicant's or agent's file reference H 3910 PCT
International filing date (day/month/year) 11 August 2000 (11.08.00)	Priority date (day/month/year) 20 August 1999 (20.08.99)
Applicant SCHENZLE, Bernd et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 07 March 2001 (07.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Zakaria EL KHODARY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H 3910 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/07850	International filing date (day/month/year) 11 August 2000 (11.08.00)	Priority date (day/month/year) 20 August 1999 (20.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 22/13		
Applicant HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 March 2001 (07.03.01)	Date of completion of this report 18 October 2001 (18.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-12, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages 1-9, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The following is the only international search report citation:

D1: GB-A-849 526 (PYRENE COMPANY LTD), 28 September 1960 (1960-09-28).

Said document discloses a method for the phosphatisation of steel surfaces. The phosphatisation solution contains 0.5-15 g/l zinc and 4-25 g/l phosphate ions and can contain, as an accelerator, *inter alia*, nitroguanidine, nitrourethane or nitroaniline (cf. Claim 1; page 2, lines 49-58). The use of nitroarginine, as claimed in independent Claims 1, 7, 8 and 9 of the present application, or derivatives thereof, as defined in Claim 1, is not disclosed or suggested in D1. The subjects of these claims are therefore novel. The inventive contribution made over the prior art by the use of nitroarginine in phosphatisation solutions lies in its reduced tendency to disintegrate in the presence of copper ions whilst having the same acceleration performance as hydroxylamine or nitroguanidine.

Claims 1-9 therefore meet the requirements of PCT Article 33.



VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Thre is a typographical error in Claim 2 ("bis,").



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3910 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07850	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 20/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C23C22/13		
Anmelder HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 07/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 18.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hoyer, W Tel. Nr. +49 89 2399 8439 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-12 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07850

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt



Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Das einzige, im Internationalen Recherchenbericht zitierte Dokument

D1: GB 849 526 A (PYRENE COMPANY LTD) 28. September 1960 (1960-09-28)

offenbart ein Verfahren zur Phosphatierung von Stahloberflächen. Die Phosphatierungslösung enthält 0,5 - 15 g/l Zink- und 4 - 25 g/l Phosphationen und kann als Beschleuniger unter anderem Nitroguanidin, Nitrourethan oder Nitroanilin enthalten (vgl. Anspruch 1; Seite 2, Zeilen 49 - 58). Die in den unabhängigen Ansprüchen 1, 7, 8 und 9 der vorliegenden Anmeldung beanspruchte Anwendung von Nitroarginin oder dessen Derivaten, wie in Anspruch 1 definiert, wird in D1 nicht offenbart oder nahegelegt. Die Gegenstände dieser Ansprüche sind daher neu. Der erfinderische Beitrag zum Stand der Technik bei der Verwendung von Nitroarginin in Phosphatierlösungen ist in dessen geringerer Zersetzungsneigung in Gegenwart von Kupferionen, bei vergleichbarer Beschleunigungsleistung wie Hydroxylamin oder Nitroguanidin zu sehen.

Die Ansprüche 1 - 9 erfüllen daher die Erfordernisse des Art. 33 PCT.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Druckfehler in Anspruch 2 ("bis,").



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/14613 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 22/13

[DE/US]; 2450 John R. Road 206, Troy, MI 48083
(US). CZIKA, Franz-Adolf [DE/DE]; Föhrenstrasse 24,
D-41470 Neuss (DE). KUHM, Peter [DE/DE]; Claren-
bachweg 3, D-40724 Hilden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07850

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. August 2000 (11.08.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, SI, SK, TR, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:

199 39 519.5 20. August 1999 (20.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düssel-
dorf (DE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHENZLE, Bernd

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ACCELERATOR FOR PHOSPHATING METAL SURFACES

(54) Bezeichnung: BESCHLEUNIGER FÜR DIE PHOSPHATIERUNG VON METALLOBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to an acidic, aqueous phosphating solution that contains 0.2 to 3 g/l zinc ions, 3 to 50 g/l phosphate ions, calculated as PO_4^{3-} and 0.5 to 5 g/l of at least one organic nitro compound as the accelerator. The inventive compound is further characterized in that the organic nitro compound is selected from nitroarginine, its esters with alcohols with 1 to 4 C atoms and 5-nitro-2-furfurylidene dicarboxylates.

(57) Zusammenfassung: Saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend 0,2 bis 3 g/l Zinkionen, 3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO_4^{3-} und 0,5 bis 5 g/l mindestens eine organische Nitroverbindung als Beschleuniger, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Nitroverbindung ausgewählt ist aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-Nitro-2-furfurylidendicarboxylaten.

WO 01/14613 A2



"Beschleuniger für die Phosphatierung von Metalloberflächen"

Die Erfindung betrifft eine Phosphatierlösung, ein Phosphatierkonzentrat sowie ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen. Dabei kann es sich um eine Eisenphosphatierung oder um eine Zinkphosphatierung handeln. Besonders betrifft das Verfahren eine Zinkphosphatierung, die man einsetzt als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung. Das Verfahren ist anwendbar zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Haftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierv Verfahren sind seit langem im Stand der Technik bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierv Verfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädern ist das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen, das üblicherweise im Bereich > 12 liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen als Zink in den Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können.

Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

DE-A-40 13 483 macht Phosphatierverfahren bekannt, mit denen ähnlich gute Korrosionsschutzeigenschaften wie mit den Triktion-Verfahren erzielt werden können. Diese Verfahren verzichten auf Nickel und verwenden statt dessen Kupfer in niedrigen Konzentrationen, 0,001 bis 0,03 g/l. Zur Oxidation des bei der Beizreaktion von Stahloberflächen gebildeten zweiwertigen Eisens in die dreiwertige Stufe dient Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel. Als solche werden Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxy-Verbindungen sowie organische Nitroverbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat, angegeben. Die deutsche Patentanmeldung DE 42 10 513 modifiziert diesen Prozeß dadurch, daß als modifizierendes Agens für die Morphologie der gebildeten Phosphatkristalle Hydroxylamin, dessen Salze oder Komplexe in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l Hydroxylamin zugegeben werden.

Die Verwendung von Hydroxylamin und/oder seinen Verbindungen zum Beeinflussen der Form der Phosphatkristalle ist aus einer Reihe von Offenlegungsschriften bekannt. Die EP-A-315 059 gibt als besonderen Effekt der Verwendung von Hydroxylamin in Phosphatierbädern die Tatsache an, daß auf Stahl auch dann noch die Phosphatkristalle in einer erwünschten säulen- oder knotenartigen Form entstehen, wenn die Zinkkonzentration im Phosphatierbad den für Niedrig-Zink-Verfahren üblichen Bereich übersteigt.

Hydroxylamin weist den großen verfahrenstechnischen Vorteil auf, daß es sich im allgemeinen im Phosphatierbad und in Phosphatierkonzentraten nicht von selbst zersetzt. Damit sind Phosphatierbadkonzentrate und Ergänzungslösungen für Phosphatierbäder herstellbar, die die erforderlichen Beschleunigermengen direkt enthalten. Eine aufwendige getrennte Nachdosierung, wie sie beispielsweise bei der Verwendung von Nitrit oder von Wasserstoffperoxid als Beschleuniger

erforderlich ist, kann damit entfallen. Enthält die Phosphatierlösung jedoch Kupferionen, wozu derzeit ein technischer Trend besteht, zersetzt sich Hydroxylamin allmählich unter dem katalytischen Einfluß dieser Ionen. In diesem Fall muß der Beschleuniger dem Phosphatierbad getrennt und in erhöhten Mengen zugegeben werden. Daher besteht ein Bedarf an neuen Beschleunigern, die sich ähnlich wie Hydroxylamin in Phosphatierbäder, deren Konzentrate und Ergänzungslösungen einarbeiten lassen, ohne daß sie sich in kurzer Zeit zersetzen. Diese Eigenschaft sollen sie auch dann noch haben, wenn Kupferionen zugegen sind.

Aus der DE-A-197 33 978 sind Zinkphosphatierverfahren bekannt, bei denen als Beschleuniger organische N-Oxide, insbesondere cyclische N-Oxide eingesetzt werden. Ein bevorzugtes Beispiel N-Methylmorpholin-N-oxid. Aus der DE-A-196 34 685 sind Zinkphosphatierlösungen bekannt, bei denen Nitroguanidin als Beschleuniger eingesetzt wird. Bisher konnte sich keine dieser Alternativen zu Hydroxylamin in der Praxis durchsetzen.

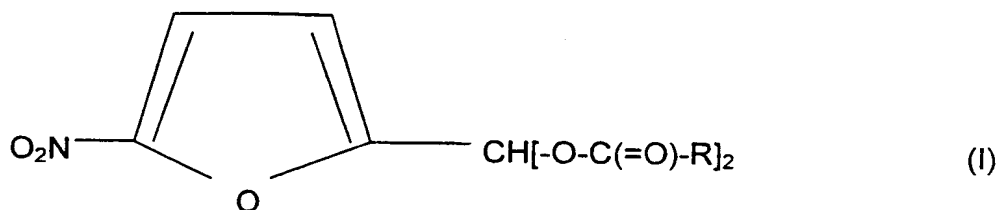
Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, weitere Phosphatierverfahren zur Verfügung zu stellen, die die Vorteile Hydroxylamin-beschleunigter Verfahren, jedoch nicht dessen Nachteile hinsichtlich Zersetzung in Gegenwart von Kupferionen aufweisen. Das Phosphatierverfahren soll im Spritz-, Spritztauch- oder Tauchverfahren anwendbar sein.

Die Erfindung betrifft demgemäß eine saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend

0,2 bis 3 g/l Zinkionen

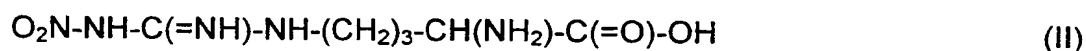
3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO_4^{3-} und

0,5 bis 5g/l mindestens eine organische Nitroverbindung als Beschleuniger, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Nitroverbindung ausgewählt ist aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-Nitro-2-furfurylidendicarboxylaten der allgemeinen Formel (I)



wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet.

Nitroarginin läßt sich durch die chemische Formel (II) beschreiben.



Wie alle Aminosäuren ist auch diese Verbindung amphoter, d. h. sie kann sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze bilden. In der sauren Phosphatierlösung ist zu erwarten, daß die Verbindung in kationischer Form vorliegt. Dies ist unabhängig davon, ob die Verbindung als solche, als Salz mit einer Base, beispielsweise als Alkalimetallsalz, oder als Salz mit einer Säure, beispielsweise als Hydrochlorid, eingesetzt wurde.

Anstelle der Aminosäure Nitroarginin können auch deren Ester mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen verwendet werden. Dabei sind insbesondere Methyl- und Ethylester bevorzugt. Da durch die Esterbildung die Säurefunktion blockiert ist, können die Ester nicht als Salze mit einer Base vorliegen. Aufgrund der Aminogruppen ist jedoch eine Salzbildung mit Säuren weiterhin möglich. Daher werden auch die Ester in der sauren Phosphatierlösung großteils als Kationen vorliegen. Sie können als neutrale Verbindung, jedoch auch bereits in Salzform in die Phosphatierlösung eingebracht werden. Beispielsweise können Hydrochloride eingesetzt werden.

Wählt man die organische Nitroverbindung aus aus 5-Nitro-2-furfuryldicarboxylaten der allgemeinen Formel (I), so ist das Diacetat besonders

bevorzugt. Dies heißt, daß R in der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise eine Methylgruppe darstellt.

Die Phosphatierlösung enthält vorzugsweise 0,8 bis 3 g/l der organischen Nitroverbindung.

Phosphatierbäder enthalten außer Zinkionen in der Regel Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumionen zur Einstellung der freien Säure. Der Begriff der freien Säure ist dem Fachmann auf dem Phosphatiergebiet geläufig. Die in dieser Schrift gewählte Bestimmungsmethode der freien Säure sowie der Gesamtsäure wird im Beispielteil angegeben. Werte der freien Säure zwischen 0 und 1,5 Punkten und der Gesamtsäure zwischen etwa 15 und etwa 35 Punkten liegen im technisch üblichen Bereich und sind im Rahmen dieser Erfindung geeignet.

Die Zink-Gehalte liegen vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 2 g/l und insbesondere von 0,5 bis 1,5 g/l, wie sie für Niedrig-Zink-Verfahren üblich sind. Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 20 ist besonders bevorzugt.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren Phosphatierlösungen eingesetzt, die weitere ein- oder zweiwertige Metallionen enthalten, die sich erfahrungsgemäß günstig auf die Lackhaftung und den Korrosionsschutz der hiermit erzeugten Phosphatschichten auswirken. Demgemäß enthält die erfindungsgemäße Phosphatierlösung vorzugsweise zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen:

- 0,1 bis 4 g/l Mangan(II),
- 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),
- 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),
- 0,002 bis 0,2 g/l Kupfer(II),
- 0,1 bis 2 g/l Cobalt(II).

Erwünschtenfalls können die Phosphatierlösungen zusätzlich Nickelionen enthalten. Aus gesundheitlichen und ökologischen Gründen werden jedoch Phosphatierbäder bevorzugt, die möglichst geringe Gehalte an Nickelionen aufweisen oder erwünschtenfalls auch Nickel-frei sein können. Beispielsweise enthält die erfindungsgemäße Phosphatierlösung in einer bevorzugten Ausführungsform außer Zinkionen als zusätzliche Kationen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und 0,002 bis 0,2 g/l Kupferionen und nicht mehr als 0,05 g/l, insbesondere nicht mehr als 0,001 g/l Nickelionen. Wünscht man jedoch an der herkömmlichen Triktion-Technologie festzuhalten, können erfindungsgemäße Phosphatierbäder eingesetzt werden, die außer Zinkionen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und zusätzlich 0,1 bis 2,5 g/l Nickelionen enthalten. In welcher Form die Kationen in die Phosphatierbäder eingebracht werden ist prinzipiell ohne Belang. Es bietet sich insbesondere an, als Kationenquelle Oxide und/oder Carbonate zu verwenden.

Bei der Phosphatierung zinkhaltiger Oberflächen hat es sich als günstig erwiesen, den Nitratgehalt des Phosphatierbads auf maximal 0,5 g/l zu begrenzen. Hierdurch wird das Problem der sogenannten Stippenbildung unterdrückt und der Korrosionsschutz insbesondere bei Verwendung nickelfreier Phosphatierbäder verbessert. Besonders bevorzugt sind Phosphatierbäder, die kein Nitrat enthalten.

Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich geworden, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 750 mg/l freies Fluorid, jeweils berechnet als F^- , zuzusetzen. Die Anwesenheit solcher Fluoridmengen ist auch für die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder von Vorteil. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 3 mg/l nicht übersteigt.

Prinzipiell können Phosphatierbäder durch Auflösen der einzelnen Komponenten im Wasser im erwünschten Konzentrationsbereich direkt vor Ort hergestellt werden. In der Praxis ist es jedoch üblich, Konzentrate einzusetzen, die die

einzelnen Bestandteile im erwünschten Mengenverhältnis enthalten und aus denen vor Ort durch Verdünnen mit Wasser das einsatzfähige Phosphatierbad hergestellt wird oder die als Ergänzungslösung einem arbeitenden Phosphatierbad zugegeben werden, um den Verbrauch der Wirkkomponenten auszugleichen. Derartige Phosphatierkonzentrate sind jedoch zur Stabilisierung stark sauer eingestellt. Nach Verdünnen mit Wasser muß daher des öfteren der pH-Wert und/oder die freie Säure auf den erwünschten Bereich abgestumpft werden. Hierzu werden alkalisch wirkende Substanzen wie beispielsweise Natronlauge oder Natriumcarbonat oder basische Salze bzw. Hydroxide von Ca, Mg, Zn zugegeben.

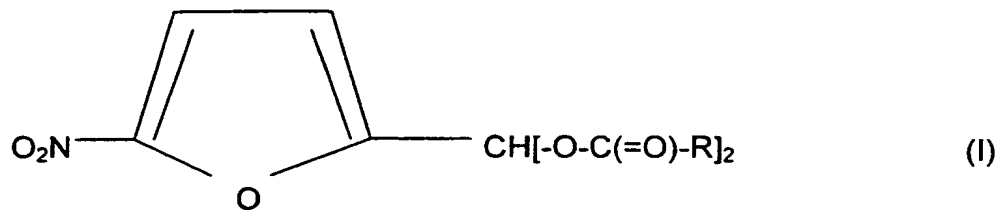
Demgemäß betrifft die Erfindung ebenfalls ein wäßriges Konzentrat, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 100 und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes auf einen Arbeitsbereich zwischen 2,5 und 3,6 eine Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 ergibt.

Weiterhin umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium. Die genannten Materialien können, wie es im Automobilbau zunehmend üblich wird, auch nebeneinander vorliegen. Man bringt die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen oder durch eine Kombination hiervon mit der erfindungsgemäßen Phosphatierlösung in Kontakt. Die Temperatur der Phosphatierlösung liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 40 und etwa 60 °C.

Das Phosphatierv Verfahren kann zur Phosphatierung von Bändern aus Stahl oder verzinktem Stahl in Bandanlagen eingesetzt werden. Die Phosphatierzeiten liegen dabei im Bereich von etwa 3 bis etwa 20 Sekunden. Das Verfahren kann jedoch insbesondere im Automobilbau eingesetzt werden, wo Behandlungszeiten zwischen 1 und 8 Minuten üblich sind. Es ist insbesondere zur Behandlung der genannten Metalloberflächen vor einer Lackierung, insbesondere vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung gedacht. Das Phosphatierv Verfahren ist als Teilschritt der technisch üblichen Vorbehandlungskette zu sehen. In dieser Kette

sind der Phosphatierung in der Regel die Schritte Reinigen/Entfetten, Zwischenspülen und Aktivieren vorgeschaltet, wobei die Aktivierung üblicherweise mit titanphosphat-haltigen Aktivierungsmitteln erfolgt. Der erfindungsgemäßen Phosphatierung kann, gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung, eine passivierende Nachbehandlung folgen. Für eine solche passivierende Nachbehandlung sind chromsäure-haltige Behandlungsbäder weit verbreitet. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes sowie aus Entsorgungsgründen besteht jedoch die Tendenz, diese chromhaltigen Passivierbäder durch chromfreie Behandlungsbäder zu ersetzen. Hierfür sind rein anorganische Bäder, insbesondere auf der Basis von Zirkonverbindungen, oder auch organische Bäder, beispielsweise auf Basis von Poly(vinylphenolen), bekannt. Beim Einsatz von Phosphatierlösungen, die weder Nickel- noch Kupferionen enthalten, kann eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes erzielt werden, wenn man den Bädern zur passivierenden Nachbehandlung Kupfer- oder Silberionen zusetzt. Beispielsweise können passivierende Nachspüllösungen eingesetzt werden, die 0,001 bis 10 g/l Kupferionen enthalten und die erwünschtenfalls frei sein können von weiteren passivierend wirkenden Komponenten. Zwischen dieser Nachpassivierung und der sich üblicherweise anschließenden Elektrotauchlackierung wird in der Regel eine Zwischenspülung mit vollentsalztem Wasser durchgeführt.

Die als Beschleuniger erfindungsgemäß einzusetzenden organischen Nitroverbindungen zeigen nicht nur bei der schichtbildenden Zinkphosphatierung, sondern auch bei der als „nichtsichtbildend“ bezeichneten Eisenphosphatierung eine positive Wirkung auf die Ausbildung der Korrosionsschutzschicht. Demgemäß betrifft die Erfindung in einem verallgemeinerten Aspekt die Verwendung von organischen Nitroverbindungen, ausgewählt aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-Nitro-2-furfurylidendicarboxylaten der allgemeinen Formel (I).



wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet, als Beschleuniger in Phosphatierlösungen.

Für die bevorzugt einzusetzenden Verbindungen sowie die Möglichkeit, daß diese auch in Salzform vorliegen können, gelten die weiter oben am Beispiel der Zinkphosphatierlösung gemachten Ausführungen.

Die erfindungsgemäßen neuen Phosphatierbeschleuniger haben gegenüber Hydroxylamin den Vorteil, daß sie nicht in Gegenwart von Kupfer katalytisch zersetzt werden. Hierdurch verringert sich der Verbrauch an Beschleuniger in kupferhaltigen Phosphatierbädern gegenüber dem Standard Hydroxylamin. Gegenüber Nitroguanidin als chemisch nächstliegender Alternative sind Nitroarginin und dessen Ester sicherer in der Handhabung: Nitroguanidin zersetzt sich bei 102 °C explosionsartig, Nitroarginin erst bei 195 °C. Insbesondere Nitroargininmethylester-hydrochlorid ist im sauren Bereich (pH etwa 3,3) gut löslich und kann daher als interner Beschleuniger eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäßen Phosphatierv Verfahren sowie Vergleichsverfahren wurden an Stahlblechen St 1405 (CRS), elektrolytisch verzinktem Stahl (EG) und schmelztauchverzinktem Stahl (HDG), wie sie im Automobilbau Verwendung

finden, überprüft. Dabei wurde folgender, in der Karosserieherstellung üblicher, Verfahrensgang als Tauchverfahren ausgeführt:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline^R 1559, Henkel KGaA), Ansatz 3 % in Stadtwasser, 60 °C, 5 bis 10 Minuten.
2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (Fixodine^R C 9112, Henkel KGaA), Ansatz 0,2 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
4. Phosphatieren mit Phosphatbädern gemäß Tabelle 1
Gesamtsäure: 23 Punkte
Temperatur: 52 °C; Behandlungszeit: 3 Minuten Tauchen.

Unter Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.

5. Spülen mit vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
6. Trockenblasen mit Preßluft
7. Kathodische Elektrotauchlackierung mit dem bleifreien kathodischen Elektrotauchlack Cathogurad^R 400 der Firma BASF.

Tabelle 1: Phosphatierparameter. Badkonzentrationen in g/l, Freie Säure: Punktzahl

Beschleuniger: Vergleich: HAS = Hydroxylammoniumsulfat, NG = Nitroguanidin; erfindungsgemäß: NA = Nitro-L-arginin, NE = Nitro-L-argininmethylester-Hydrochlorid, NF = Nitrofurfurylidendiacetat;

Komponente	Vergl.1	Beisp.1	Beisp.2	Vergl.2	Vergl.3	Beisp.3	Beisp.4	Vergl.5	Vergl.6	Beisp.5	Beisp.6	Beisp.7
Zn(II)	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Mn(II)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Ni(II)	0,8	0,8	0,8									
Cu(II)								0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
PO ₄ ³⁻	13,7	13,7	13,7	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
SiF ₆ ²⁻	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
NG	2,0				2,0				2,0			
NA		2,0				2,0				2,0		
NE			2,0				2,0				2,0	
NF												1,0
HAS				2,0				2,0				
freie Säure	0,9	0,9	0,9	1,2	1,2	0,8	0,8	1,2	1,2	0,8	0,8	1,0

Als Korrosionsprüfungen wurde ein Wechselklimatest VDA 621415 über 10 Runden sowie ein Steinschlagtest VDA 621427 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aufgeführt sind die Lackunterwanderung am Ritz (halbe Ritzbreite) in mm sowie für den Steinschlagtest der K-Wert (bester Wert = 1, schlechterer Wert = 10).

Tabelle 2: Ergebnisse der Korrosionsprüfungen: U = Lackunterwanderung (halbe Ritzbreite, mm), K-Wert

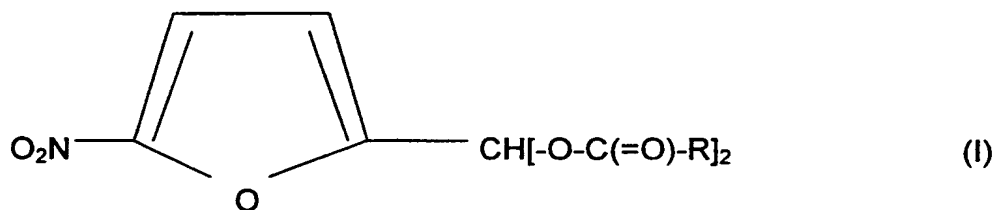
Phosphatierbad	Substrat	U	K-Wert
Vergl. 1	CRS	1,6	3
Beisp. 1	CRS	1,3	3
Beisp. 2	CRS	1,2	3
Vergl. 2	CRS	1,5	4
Vergl. 3	CRS	1,5	4
Beisp. 3	CRS	1,7	3-4
Beisp. 4	CRS	1,7	4
Vergl. 5	CRS	1,0	3
Vergl. 6	CRS	1,3	3
Beisp. 5	CRS	1,2	3-4
Beisp. 5	EG	3,8	4
Beisp. 5	HDG	3,5	3-4
Beisp. 6	CRS	1,3	3-4
Beisp. 6	EG	3,9	4
Beisp. 6	HDG	4,2	3-4
Beisp. 7	CRS	1,5	3-4
Beisp. 7	EG	3,4	4
Beisp. 7	HDG	3,7	3-4

Patentansprüche

1. Saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend

0,2 bis 3 g/l Zinkionen
3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO_4^{3-} und
0,5 bis 5g/l mindestens eine organische Nitroverbindung als
Beschleuniger,

dadurch gekennzeichnet, daß die organische Nitroverbindung ausgewählt ist
aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-
Nitro-2-furfurylidendicarboxylaten der allgemeinen Formel (I)



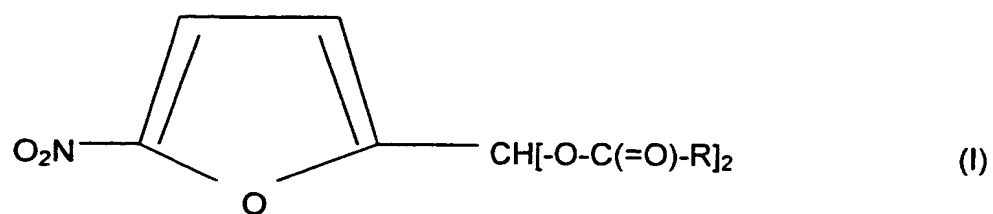
wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet.

2. Phosphatierlösung nach Anspruch 1 bis, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,8 bis 3 g/l der organischen Nitroverbindung enthält.
3. Phosphatierlösung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen enthält:

0,1 bis 4 g/l Mangan(II),
0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),

0,2	bis	2,5	g/l Calcium(II),
0,002	bis	0,2	g/l Kupfer(II),
0,1	bis	2	g/l Cobalt(II).

4. Phosphatierlösung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 4 g/l Manganionen und 0,002 bis 0,2 g/l Kupferionen und nicht mehr als 0,05 g/l Nickelionen enthält.
5. Phosphatierlösung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 4 g/l Manganionen sowie zusätzlich 0,1 bis 2,5 g/l Nickelionen enthält.
6. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,4 bis 2 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 g/l Zinkionen enthält.
7. Wäßriges Konzentrat, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 100 und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes auf einen Arbeitsbereich zwischen 2,5 und 3,6 eine Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 ergibt.
8. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen oder durch eine Kombination hiervon für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer Phosphatierlösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in Berührung bringt.
9. Verwendung von organischen Nitroverbindungen, ausgewählt aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-Nitro-2-furfurylidendicarboxylaten der allgemeinen Formel (I)



wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet, als Beschleuniger in Phosphatierlösungen.



1

2